

## © EPODOC / EPO

PN - JP2002188025 A 20020705  
 TI - ACTINIC ENERGY RAY-CURABLE INK-ET INK  
 FI - B41J3/04&101Y ; B41M5/00&E ; C08G65/02 ; C09D11/00  
 PA - TOYO INK MFG CO  
 IN - FUSE YOSHIHIRO; NAKANO KAORI; YOSHIHIRO YASUO  
 AP - JP20010300185 20010928  
 PR - JP20010300185 20010928; JP20000308613 20001010  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 2002-479622 [51]  
 TI - INK jet printing INK for printers comprises pigments, ethylenically unsaturated compound, 2-benzyl-2-dimethyl(amino)-1-(4-morpholinophenyl)-butanol and acylphosphine oxide  
 AB - WO200231066 NOVELTY - An INK jet printing INK comprises pigments, compound containing two or more ethylenically unsaturated bonds, compound having one or more ethylenically unsaturated bonds and having molecular weight of 90-210 (IA), 2-benzyl-2-dimethyl(amino)-1-(4-morpholinophenyl)-butanol as first initiator and acylphosphine oxide as second initiator.  
 - USE - As INK jet printing INK for printers.  
 - ADVANTAGE - The INK does not cause curling of material in contact to INK, good stability when emitted from nozzle, good affinity to recording medium, and resistance to solvents and water.  
 - (Dwg.0/0)  
 IW - INK JET PRINT INK PRINT COMPRISE PIGMENT ETHYLENIC UNSATURATED COMPOUND BENZYL AMINO BUTANOL OXIDE  
 PN - EP1331251 A1 20030730 DW200350 C09D11/00 Eng 000pp  
 - WO20231066 A1 20020418 DW200251 C09D11/00 Jpn 026pp  
 - EP1199181 A2 20020424 DW200251 B41J3/407 Eng 000pp  
 - US2002067394 A1 20020606 DW200251 B41J2/135 000pp  
 - JP2002187343 A 20020702 DW200258 B41M5/00 009pp  
 - JP2002188025 A 20020705 DW200259 C09D11/00 010pp  
 - JP2002241647 A 20020828 DW200272 C09D11/00 008pp  
 IC - B41J2/01 ; B41J2/135 ; B41J3/407 ; B41M5/00 ; C08G65/02 ; C09D11/00 ; C09D11/10  
 MC - A12-W07D1 E05-G02 E07-E03 E23-B E25 G02-A04A G05-F03  
 - T04-G02C  
 DC - A97 E11 E13 G02 P75 T04  
 PA - (TOXW) TOYO INK MFG CO LTD  
 IN - FUSE Y; NAKANO K; YOSHIHIRO Y  
 USAB - US2002067394 NOVELTY - An INK jet printing INK comprises pigments, compound containing two or more ethylenically unsaturated bonds, compound having one or more ethylenically unsaturated bonds and having molecular weight of 90-210 (IA), 2-benzyl-2-dimethyl(amino)-1-(4-morpholinophenyl)-butanol as first initiator and acylphosphine oxide as second initiator.  
 - USE - As INK jet printing INK for printers.  
 - ADVANTAGE - The INK does not cause curling of material in contact to INK, good stability when emitted from nozzle, good affinity to recording medium, and resistance to solvents and water.  
 AP - EP20010972720 20011009; WO2001JP08850 20011009; [Based on WO231066] ; EP20010124162 20011010; US20010971564 20011009; JP20010300188 20010928; JP20010300185 20010928; JP20010041077 20010219  
 PR - JP20010041077 20010219; JP20000308613 20001010

## © PAJ / JPO

PN - JP2002188025 A 20020705  
 TI - ACTINIC ENERGY RAY-CURABLE INK-ET INK



AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an actinic energy **ray-curable ink** having low viscosity, excellent in **photopolymerizability**, having excellent **curability** in a thick coat, good at heat stability, and to provide the actinic energy **ray-curable ink** good at issue stability with a nozzle, adhesion to printing medium, solvent resistance and water resistance.

- SOLUTION: This actinic energy **ray-curable ink** is characterized by being obtained by compounding a liquid component comprising (1) 10-50 wt.% oxirane group-containing compound, (2) 50-90 wt.% **oxetane** ring-containing compound and (3) 0-40 wt.% vinyl ether compound with (4) a pigment, (5) a **photo** cationic polymerization initiator and (6) a pigment dispersant.

I - C09D11/00 ; B41J2/01 ; B41M5/00 ; C08G65/02

PA - TOYO **INK** MFG CO LTD

IN - YOSHIHIRO YASUO; NAKANO KAORI; FUSE YOSHIHIRO

ABD - 20021106

ABV - 200211

AP - JP20010300185 20010928



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-188025

(P2002-188025A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 8 G 65/02	4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/02		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-300185(P2001-300185)  
(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)  
(31)優先権主張番号 特願2000-308613(P2000-308613)  
(32)優先日 平成12年10月10日(2000.10.10)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72)発明者 吉慶 泰男  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内  
(72)発明者 中野 香緒里  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内  
(72)発明者 布施 順弘  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ

(57)【要約】

【課題】本発明は、低粘度で、かつ光重合性に優れ、厚膜での硬化性が非常によく、熱的安定性が良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することにある。また、本発明はノズルでの吐出安定性、被記録媒体への密着性、耐溶剤性および耐水性の良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することにある。

【解決手段】1) オキシラン基含有化合物10～50重量%、2) オキセタン環含有化合物50～90重量%、および3) ビニルエーテル化合物0～40重量%からなる液状成分に4) 顔料、5) 光カチオン重合開始剤および6) 顔料分散剤を配合してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】1) オキシラン基含有化合物10～50重量%、2) オキセタン環含有化合物50～90重量%、および3) ビニルエーテル化合物0～40重量%からなる液状成分に、4) 顔料を分散してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項2】無溶剤型インキである請求項1記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項3】更に、5) 光カチオン重合開始剤を含む請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項4】更に6) 顔料分散剤を含む請求項1ないし3いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項5】顔料が平均粒径10～150nmの微細顔料である請求項1ないし4請求項3いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項6】25℃での粘度が5～50mPa・sである請求項1ないし5いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項7】基材に請求項1ないし7いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを印刷してなる印刷物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性に優れ、硬化性がよく、インキとしての安定性が良好で、硬化膜の強度が強く、ノズルでの吐出安定性、被記録媒体への密着性、耐溶剤性および耐水性の良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐水性の良好なインクジェットインキとしては、油性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、染料は耐光性等の諸耐性で顔料に劣るため、着色剤として顔料を用いたインキが望まれている。しかしながら、顔料を安定して有機溶剤に分散することは困難であり、安定な分散性および吐出性を確保することも難しい。一方、高沸点溶剤を用いたインキは、非吸収性の受像体においては、インキ中の溶剤が揮発せず、溶剤の蒸発による乾燥は困難なので、非吸収性の基材への印字は不可能である。

【0003】揮発性の有機溶剤を用いたインキにおいては、使用する樹脂の密着性および溶剤の揮発によって非吸収性の基材においても良好な印字を形成することができる。しかしながら、揮発性の溶剤がインキの主成分となるためヘッドのノズル面において溶剤の揮発による乾燥が非常に早く、頻繁なメンテナンスを必要とする。また、インキは本質的に溶剤に対する再溶解性が必要とされるため、溶剤に対する耐性が十分得られないことがあ

る。

【0004】このような特性を満足させるため、揮発性のないモノマー類を使用して、ヘッドでの乾燥を防ぎ、その一方、活性エネルギー線を与えることで硬化させる型のインキの利用もおこなわれている。このようなインキは、例えば、特開昭62-64874号公報、特開昭58-32674号公報等に公開されている。これらのインキは、主に、コンティニュアスタタイプのプリンターにて使用されるものであり、インキの粘度としては、3～5mPa・s程度のものである。また、このプリンターは、インキを連続的に吐出するため揮発性の溶剤を多量に併用することができ、インキの粘度調整、揮発性の付与も比較的用意に調整できる。

【0005】しかしながら、ピエゾ素子によるオンデマンド方式のプリンターにおいては、揮発性の溶剤を多量に使用することはメンテナンスの頻度を増やし、また、プリンター内のインキ接触材料の溶解膨潤という問題を誘発しやすくする。また、揮発溶剤は、消防法でいう危険物による制約も大きくなる。そこで、ピエゾ素子を用いるオンデマンドタイププリンターにおいては、揮発性溶剤の少ないインキとする必要がある。しかしながら、活性エネルギー線硬化型のインキに用いる材料は比較的粘度の高い材料であり、従来のプリンターにて吐出できるような粘度において、硬化性がよく安定性が良好なインキを設計することは困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低粘度で、かつ光重合性に優れ、厚膜での硬化性が非常によく、熱的安定性が良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することにある。また、本発明はノズルでの吐出安定性、被記録媒体への密着性、耐溶剤性および耐水性の良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、1) オキシラン基含有化合物10～50重量%、2) オキセタン環含有化合物50～90重量%、および3) ビニルエーテル化合物0～40重量%からなる液状成分に4) 顔料を分散してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

【0008】又、本発明は、更に、無溶剤型インキである上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、更に、5) 光カチオン重合開始剤を含むことを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、更に、6) 顔料分散剤を含むことを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、更に、顔料が、平均粒径10～150nmの微細顔料であることを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、25

℃での粘度が5～50 mPa・sであることを特徴とする上記インクジェットインキに関する。又、本発明は、基材に上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを印刷してなる印刷物に関する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェットインキに含まれる顔料は、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色無機顔料または有彩色の有機顔料が使用できる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

【0010】有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーで例示すると、C.I.ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン7、36、C.I.ピグメントブラウン23、25、26等が挙げられる。

【0011】上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有

機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。有機顔料は、レーザ散乱による測定値で平均粒径10～150 nmの微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が10 nm未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、150 nmを越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

【0012】有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。すなわち、有機顔料、有機顔料の3重量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも3つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの汚過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は、有機顔料の3重量倍以上、好ましくは20重量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が3重量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、20重量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多量であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0013】水溶性の溶剤は、有機顔料と破砕助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態をつくり、十分な破砕を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点120～250℃の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性溶剤としては、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0014】本発明において顔料は、十分な濃度および十分な耐光性を得るため、インクジェットインキ中に3～15重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0015】本発明のインクジェットインキに含まれるオキシラン基含有化合物は、分子中に1個以上の下式で示されるオキシラン環

【化1】



を有する化合物であり、通常、エポキシ樹脂として用いられているものは、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシドおよび脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。これら化合物は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0016】芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキシド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド等が挙げられる。

【0017】脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキシドまたはシクロペンテンオキシド含有化合物が好ましく、具体例としては、例えば、ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2080、セロキサイド3000、セロキサイド2000、エポリドGT301、エポリドGT302、エポリドGT401、エポリドGT403、EHPE-3150、EHPEL3150CE、ユニオンカーバイド社製、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6100、UVR-6216、UVR-6000等）等が挙げることができる。

【0018】脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコ

ールあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド等が挙げられる。

【0019】さらに、これらの化合物の他に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルおよびフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

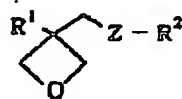
【0020】オキシラン基含有化合物は、オキセタン環含有化合物および必要に応じて配合されるビニルエーテル化合物からなる液状成分中、10～50重量%、好ましくは30～50重量%配合される。オキシラン基含有化合物が上記数値より少ないと硬化膜の強度が弱くなってしまい印字物としての耐性が得られず、上記数値より大きいと印字物の耐性はよくなるが粘度が非常に高くなってしまいインクジェットインキとして適用できなくなるため好ましくない。

【0021】本発明におけるオキセタン環含有化合物としては、分子中に1個または2個以上のオキセタン環を有する化合物が挙げられる。

【0022】分子中に1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【0023】

【化2】



(1)

【0024】(式(1)中、Zは酸素原子又は硫黄原子、R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基、R<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基又は3-ブテニル基等の炭素数1～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基又はフェノキシエチル基等のアリール基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基又はペンチルカルボニル基等の炭素数1～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基又はブトキシカルボニル基等の炭素数1～6個のアルコ



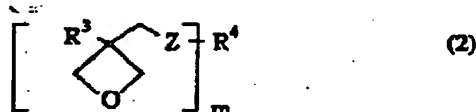
キシカルボニル基、エトキシカルバモイル基、プロピルカルバモイル基又はブチルペンチルカルバモイル基等の炭素数1～6個のアルコキシカルバモイル基を表す。)

【0025】本発明で使用するオキセタン環含有化合物としては、上記式(1)において、 $R^1$  が低級アルキル基、特にエチル基、 $R^2$  がブチル基、フェニル基又はベンジル基、Zは酸素原子であるものが好ましい。

【0026】分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(2)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0027】

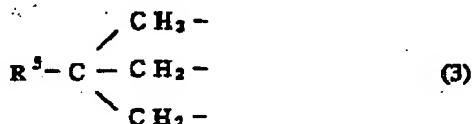
【化3】



【0028】(式(2)中、mは2、3又は4、Zは酸素原子又は硫黄原子、 $R^3$  は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、フェニル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基又はフリル基、 $R^4$  は、例えば下式(3)で示される炭素数1～12の線形又は分枝アルキレン基、線形或いは分枝ポリ(アルキレンオキシ)基、

【0029】

【化4】



【0030】(式(3)中、 $R^5$  はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基を表す。)

【0031】又は、下記式(4)、(5)及び(6)からなる群から選択される多価基を表す。

【0032】

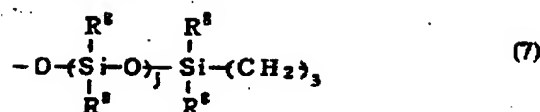
【化5】



【0033】(式(4)中、nは0又は1～2000の整数、 $R^6$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～10個のアルキル基及び下記式(7)から成る群から選択される基を表す。)

【0034】

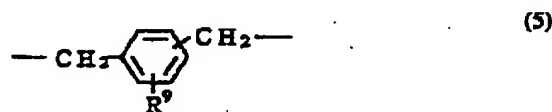
【化6】



【0035】(式(7)中、jは0又は1～100の整数、 $R^8$  は1～10個の炭素原子を有するアルキル、 $R^7$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～10のアルキル基を表す。)

【0036】

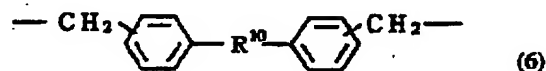
【化7】



【0037】(式(5)中、 $R^9$  は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、炭素数1～10個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシレート基又はカルボキシル基を表す。)

【0038】

【化8】



【0039】(式(6)中、 $R^{10}$ は酸素原子、硫黄原子、NH、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。)

【0040】本発明で使用するオキセタン環含有化合物として、上記式(2)において、 $R^3$  が低級アルキル基、特にエチル基、 $R^4$  が、式(5)において $R^9$  が水素原子である基、ヘキサメチレン基、式(3)において $R^5$  がエチル基、 $R^7$  及び $R^8$  はメチル基、Zは酸素原子であるものが好ましい。

【0041】式(8)において、rは25～200の整数であり、 $R^{11}$ は炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基である。

【0042】本発明では、組成物として、上記の分子中に一個以上のオキセタン環を有する化合物を2種類以上が併用されたものであってもよい。

【0043】オキセタン環含有化合物は、オキシラン基含有化合物および必要に応じて配合されるビニルエーテル化合物からなる液状成分中、50～90重量%、好ましくは50～70重量%配合される。オキセタン環含有化合物が上記数値より少ないと硬化性が悪くなってしまい、上記数値より大きいと硬化性はよくなるが、硬化膜の強度が弱く印刷物としての耐性がでなくなるため、好ましくない。

【0044】本発明のインクジェットインキに含まれる

ビニルエーテル化合物は、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0045】これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0046】ビニルエーテル化合物は、任意の配合成分であり、配合させることによってインクジェットインキに要求される低粘度化が実現できる。また、硬化速度の向上もできる。ビニルエーテル化合物は、オキシラン基含有化合物およびオキセタン環含有化合物からなる液状成分中、0~40重量%、好ましくは0~20重量%が配合される。

【0047】本発明で用いられる光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩誘導体（例えばユニオン・カーバイド社製のサイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6974、旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172）、アリルヨードニウム塩誘導体（例えばローディア社製のRP-2074）、アレンイオン錯体誘導体（例えばチバガイギー社製のイルガキュア261）、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及びその他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。カチオン重合開始剤は、脂環式エポキシ基を有する化合物100重量部に対して、0.2~20重量部の比率で含有させることが好ましい。重合開始剤の含有量が0.2重量部未満では硬化物を得ることが困難であり、20重量部を越えて含有させてもさらなる硬化性向上効果はない。

果はない。これら光カチオン重合開始剤は、1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0048】光重合促進剤としては、アントラセン、アントラセン誘導体（例えば旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100）が挙げられる。これらの光重合促進剤は1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0049】本発明の顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

【0050】顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合物）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）」、「400」、「Bykumen」（高分子量不飽和酸エステル）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

【0051】また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、150（脂肪族系変性ポリマー）、400、401、402、403、450、451、452、453（変性ポリアクリレート）、745（銅フタロシアニン系）」、共栄社化学社製「フローレン TG-710（ウレタンオリグマー）」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合物）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874（高分子分散剤）」、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。

【0052】さらに、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合

物ナトリウム塩)、EP」、「ホモゲノールL-18 (ポリカルボン酸型高分子)、「エマルゲン920、930、931、935、950、985 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)、「アセタミン24 (ココナッツアミンアセテート)、86 (ステアリルアミンアセテート)」、ゼネカ社製「ソルスパーズ5000 (フタロシアニンアンモニウム塩系)、13240、13940 (ポリエステルアミン系)、17000 (脂肪酸アミン系)、24000、32000」、日光ケミカル社製「ニッコール T106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IE X (ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0 (ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

【0053】本発明の顔料分散剤はインキ中に0.1〜10重量%の範囲で分散剤を含有させることが好ましい。

【0054】本発明のインクジェットインキは、活性エネルギー線硬化性化合物、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作成しておいて活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インキ成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインキが調製される。インキは、孔径3 $\mu$ m以下さらには、1 $\mu$ m以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0055】本発明のインクジェットインキは、25℃での粘度が5〜50mPa $\cdot$ sと高めに調整することが好ましい。25℃での粘度が5〜50mPa $\cdot$ sのインキは、特に通常の4〜10KHzの周波数を有するヘッドから、10〜50KHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。粘度が5mPa $\cdot$ s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、50mPa $\cdot$ sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0056】また、本発明のインクジェットインキは、ビエゾヘッドにおいては、10 $\mu$ S/cm以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインキとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイプにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、0.5mS/cm以上の電導度に調整する必要

がある。

【0057】本発明で用いる合成樹脂基材としては、従来各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂が全て対象となり、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。

【0058】本発明のインクジェットインキを使用するには、まずこのインクジェットインキをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の組成物は速やかに硬化する。

【0059】なお、活性エネルギー線の光源としては、紫外線を照射する場合には、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステン-ハロゲン複写ランプおよび太陽光を使用することができる。電子線により硬化させる場合には、通常300eV以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1〜5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0060】

【実施例】以下、実施例に基づいて説明する。例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ示す。

実施例1〜8

表1に示す顔料と分散剤及びオキシラン基含有化合物、オキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物を共にサンドミルに入れて分散を4時間行ない、活性エネルギー線硬化型インキ原液を得た。次いで光開始剤をインキ原液に加え、光開始剤が溶解するまで、穏やかに混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、活性エネルギー線硬化型IJインキを得た。このインキはビエゾヘッドを有するIJプリンタにて各種基材(ポリカーボネイト、ポリスチレン、ABS(アセトニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体)、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート)に印字を行い、その後UV照射装置(メタルハライドランプ1灯:出力120W)により、被印刷体の搬送速度10m/分の条件で硬化を行った。

【0061】

【表1】

		1	2	3	4	5	6	7	8
顔料	P1	5	5						
	P2			5	5				
	P3					5	5		
	P4							5	5
オキシラン基含有化合物	セロキサイド 3000	50	20	5	10	20	10	40	40
	UVR6110		10	10		10	20		5
オキセタン基含有化合物	XDO			50					80
	POX	90	70				90		
	OXA				50	60		70	
ビニルエーテル化合物	DVE-3	10	40	40	10		40	10	20
顔料分散剤	32000	8	8	8	8	8	8	8	8
開始剤	SP-150	10					10		
	SP-170				10	10			10
	UVI6990		10	10				10	

数字は部数を示す。

【0062】表中の化合物は、下記のものを示す。数字は部数を示す。

#### 顔料

・P1 粗製銅フタロシアニン（東洋インキ製造社製「銅フタロシアニン」）：250部、塩化ナトリウム：2500部およびポリエチレングリコール（東京化成社製「ポリエチレングリコール300」）：160部をスチレン製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、3時間混練した。次に、この混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌しスラリー状とした後、濾過、水洗を5回繰り返して塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、次いでスプレードライをして乾燥した処理顔料を得た。

・P2 キナクリドン系赤顔料（Ciba Geigy社製「シンカシアマゼンタRT-355-D」）：250部、塩化ナトリウム：2500部、および「ポリエチレングリコール300」：160部をスチレン製1ガロンニーダーに仕込み、P1と同様にして処理顔料を得た。

・P3 ベンズイミダゾロン系黄顔料（ヘキスト社製「ホスタパーム エロー H3G」）：250部、塩化ナトリウム：2500部、および「ポリエチレングリコール300」：160部をスチレン製1ガロンニーダーに仕込み、P1と同様にして処理顔料を得た。

・P4 カーボンブラック顔料「Printex 150T」（デグサ社製）

#### 【0063】オキシラン基含有化合物

・セロキサイド3000 脂環式エポキシ（ダイセル社製）

・UVR6110 脂環式エポキシ（ユニオンカーバイド社製）

#### オキセタン環含有化合物

・XDO 1,4-ビス[[[3-エチル-3-オキセタニ

ル)メトキシ]メチル]ベンゼン(東亜合成社製)

・POX 3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン(東亜合成社製)

・OXA 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成社製)

#### ビニルエーテル化合物

・DVE-3 トリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製)

#### 【0064】分散剤

・32000 脂肪族変性系分散剤（「ソルスパーズ32000」ゼネカ社製）

#### 【0065】開始剤

・SP-150 トリフェニルスルホニウム塩（「アデカオプトマーSP-150」旭電化社製）

・SP-170 トリフェニルスルホニウム塩（「アデカオプトマーSP-170」旭電化社製）

・UVI6990トリフェニルスルホニウム塩（「サイラキュアUVI6990」ユニオンカーバイド社製）

#### 【0066】比較例1～4

表2に示す顔料と分散剤及びモノマを共にサンドミルに入れて分散を4時間行ない、活性エネルギー線硬化型IJインキ原液を得た。次いで光開始剤をインキ原液に加え、光開始剤が溶解するまで、穏やかに混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、活性エネルギー線硬化型IJインキを得た。このインキはピエゾヘッドを有するIJプリンタにて上記の基材に印字を行い、その後UV照射装置（メタルハライドランプ1灯：出力120W）により、被印刷体の搬送速度10m/分の条件で硬化を行った。

#### 【0067】

【表2】

		1	3	4	5
顔料	P1	5			
	P2		5		
	P3			5	
	P4				5
オキシラン基含有化合物	セトライド 3000		80	80	5
	UVR6110	50			
オキセタン基含有化合物	XDO	10			
	POX	10	20	50	
	OXA	10			50
ビニルエーテル化合物	DVE-3	50	30	30	30
顔料分散剤	32000	3	3	3	3
開始剤	SP-150	10			
	SP-170			10	10
	UVI6990		10		

数字は部数を示す。

【0068】表中の化合物は、実施例1～8に使用したものと同一のものを使用した。数字は部数を示す。

【0069】実施例1～8、比較例1～4で得られたインキおよび印刷物について、下記の評価を行った。結果

を表3に示す。

【0070】

【表3】

番号	粘度	硬化性	経時安定性	膜強度
実施例1	34.5	1	○	○
2	30.2	1	○	○
3	18.6	1	○	○
4	18.2	1	○	○
5	38.6	1	○	○
6	22.5	1	○	○
7	33.2	1	○	○
8	32.8	1	○	○
比較例1	46.7	3	○	×
2	34.1	3	△	×
3	21.3	1	△	×
4	30.2	未硬化	○	×

【0071】表中の評価方法

【粘度】インキの粘度を、B型粘度計を用いて25℃にて測定したときの値。単位はmPa・s

【硬化性】指触によりタックがなくなるまでのココンベアUVランプのパス回数。

【経時安定性】インキを25℃で1ヵ月保存後の分散状態を目視および粘度変化により評価した。

○：沈殿物の発生が認められず、粘度の変化なし

△：沈殿物の発生が認められず、粘度が増加

×：沈殿物の発生が認められる。

【膜強度】硬化膜の強度を爪の引っ掻き試験で行った。

○：引っ掻いても全くとれない

△：強く引っ掻くと若干とれる

×：引っ掻くと簡単にとれてしまう

【発明の効果】本発明により、活性エネルギー線硬化性化合物に顔料を分散したインクジェットにおいて、低粘度で、硬化膜の強度が強く、硬化性がよく、安定性が良好でノズルでの吐出安定性がよいインクジェットインキを得ることができた。又、本発明のインクジェットインキにより記録した記録物は、透明性が高く、記録物の耐性に優れ、光沢に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC02  
2H086 BA55 BA59 BA60 BA61  
4J005 AA04 AA07 AA11 BA00  
4J039 AD21 AE07 BD02 BE01 BE22  
BE27 EA04 EA38 EA39 EA43  
EA44 EA46 EA48 GA24